

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-189880

(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl. C08G 85/00
B29C 47/00
C08G 81/00
// B29K 67:00

(21)Application number : 2002-359441

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2002

(72)Inventor : SHIGA KENJI
NISHIDA MITSUO
NISHIMOTO AKIRA

(54) PROFILE EXTRUSION MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a profile extrusion molded article using a polyester resin composition not causing resin sagging in a profile extrusion molding processing, improved in the shape accuracy at corners and edges of the product from a die to a sizing step and improved in also resistance to whitening on bending in transparent products and developing sufficient mechanical properties.

SOLUTION: In the profile extrusion molded article, a ratio of a reduced viscosity of a resin after molding to that of a resin before molding is 1.01 to 3.00. The profile extrusion molded article comprises preferably a polyester resin and a reactive compound containing two or more glycidyl groups and/or isocyanate groups per molecule.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189880

(P2004-189880A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C08G 85/00

C08G 85/00

4F207

B29C 47/00

B29C 47/00

4J031

C08G 81/00

C08G 81/00

// B29K 67:00

B29K 67:00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願2002-359441 (P2002-359441)

(22) 出願日

平成14年12月11日 (2002.12.11)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 志賀 健治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西田 光生

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 西本 晃

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4F207 AA24 AA31 AB04 AB06 AM32

AR17 KA01 KA20 KK04 KK12

KK76 KL04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異形押出し成形品

(57) 【要約】

【課題】 異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ〜サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ十分な機械的特性を発現するポリエステル樹脂組成物を用いた異形押出し成形品を提供する。

【解決手段】 成形後における樹脂の還元粘度／成形前における樹脂の還元粘度比が1.01～3.00であること、好ましくはポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物を含むことを特徴とする異形押出し成形品に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

成形後における樹脂の還元粘度／成形前における樹脂の還元粘度比が 1.01～3.00であることを特徴とする異形押出し成形品。

【請求項 2】

ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有する反応性化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の異形押出し成形品。

【請求項 3】

成形前における樹脂が、ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有する反応性化合物の混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の異形押出し成型品。

10

【請求項 4】

成形前における樹脂が、ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有する反応性化合物の組成物であることを特徴とする請求項 2 に記載の異形押出し成型品。

【請求項 5】

ポリエステル樹脂が非晶性であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の異形押出し成形品。

【請求項 6】

非晶性ポリエステルが、炭素数 8～14 の芳香族ジカルボン酸と炭素数 2～10 の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの 50 モル%以上含むことを特徴とする請求項 5 に記載の異形押出し成形品。

20

【請求項 7】

非晶性ポリエステルの炭素数 8～14 の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および／またはイソフタル酸であることを特徴とする請求項 6 に記載の異形押出し成形品。

【請求項 8】

非晶性ポリエステルの炭素数 2～10 の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,3-プロパンジオールおよび 2-メチル-1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 6 に記載の異形押出し成形品。

30

【請求項 9】

グリシジル基および／またはイソシアネート基を 1 分子あたり 2 個以上含有する反応性化合物が、重量平均分子量 200 以上 50 万以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の異形押出し成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、異形押出し成形加工用に適した異形押出し成形品に関する。詳しくは、異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ十分な機械的特性を発現するポリエステル樹脂組成物を用いた異形押出し成形品に関する。

40

【0002】**【従来の技術】**

従来より、建材製品としての窓枠や雨樋等をプラスチックで製造する上で、異形押出し成形加工が採用されている。異形押出し成形に使用する樹脂には、ダイの複雑な形状に追随し、寸法精度が良好である特性を要求される。これまではそれら両特性に加えてコスト面から塩化ビニル樹脂やポリオレフィン樹脂が一般に使用されてきた。特に接着性が必要とされる用途においては、一般的に各種接着剤との接着性が良くないポリオレフィンを使用し難く、塩化ビニルが主要な樹脂素材となっている。しかしながら近年の例えば環境影響の問題より塩化ビニル系樹脂を他の素材に置き換えようとする動きがある。数ある代替

50

素材の内、ポリエステルはその物理的性状、環境適性、接着特性、価格等の面より有力な素材である。しかし、異形押出し成形加工用に使用されている塩化ビニルをポリエステルで代替するに当たっては大きな課題がある。

【0003】

一般に、異形押出し成形加工の工程は、混練押出し工程から始まり、異形金型工程、サイジング工程、冷却工程、カッティング工程、二次加工工程の順序で進む。ポリエステル樹脂をそれらの工程に適用した場合、異形金型からサイジング工程に向かう途中で、樹脂の熔融強度が不足するために樹脂のタレが生じ、次の工程に進めない、もしくは適切な形状を保つことができなかった。

【0004】

形状保持について詳細に説明すれば、異形押出成形加工においては通常の押出成型加工とは異なり、成形材料の形状が非常に複雑であり、さらには中空である場合も多い。さらに異形押出製品は鋭いコーナー部あるいは開放部の端にはエッジ部を持つ場合が多く、熔融強度の不足した樹脂では樹脂がサイジング部に達するまでにコーナー部、エッジ部が丸くなってしまふという欠点が目立化しやすい。

【0005】

通常、本問題を解決するためにはサイジング工程にて多板サイジング方式、あるいは真空サイジング方式等を用いて強制的に形状を整える。しかし、この場合はポリマーを冷却中に強制的な変形を与えるため、製品中に残留応力が残り、製品が溶剤、溶剤蒸気、急激な温度変化によりストレスクラッキングが発生する問題がある。よって本問題を抑制するためには、通常の押出加工に比較してさらなる熔融強度特性の向上が求められる。

【0006】

本問題を解決するために種々の対策が試みられてきた。例えば低せん断域～高せん断域でポリエステルが高熔融粘度を保持させて、成形時の樹脂ダレを防止し、成形品の寸法精度を向上させる方法が提案されている（例えば特許文献1参照）。しかしながらこのような方策は、樹脂ダレを改善させることはできるが、高せん断域の熔融粘度が高すぎるため、低温下での成形が困難となり、高温下での成形が必須となる。このため、ポリエステルの熱分解、押出斑の発生、ウェルドラインの発生が著しくなり、異形押出成形品の色調、形状、強度などが不良となるため、さらなる改善が望まれていた。

その他には、ポリマーを分岐状とし、ダイ中の高せん断域では樹脂の粘度を低下させ、押出後の無せん断域で粘度を回復させることによって熔融強度を保持させる方法が提案されている（特許文献2参照）。このような対策は確かにある程度の熔融強度の向上効果及び樹脂ダレの改善効果を発現させることができるが、効果としてはまだ不足のためさらなる改善が望まれていた。

【0007】

また、ブロー押出用途ではあるが、反応性の熔融強度向上剤として、重量平均分子量が100万～400万の反応性を持つ熔融強度増強剤が提案されている。本内容では確かに添加剤による熔融強度増強効果が例示されている（特許文献3参照）。すなわち、透明な非晶性のポリエステル樹脂に対し、屈折率を同じに調整した熔融強度増強剤を添加することで透明性の樹脂組成物を得られることが提案されている。しかし、この種の熔融強度増強剤は、極めて分子量の高いビニル系芳香族改質剤をポリエステル樹脂系中に分散させなければならないため、その配合量と加工条件を徹底的に調整することが必要である。例えば、目的とする熔融強度を達成させるために必要とされる熔融強度増強剤を混合した場合の加工条件に関しても、ある狭い範囲の特定の加工条件に制限され、この条件から逸脱した場合、容易に熔融強度が変化して熔融強度の不足、あるいは熔融強度過剰減少を引き起こしてしまう。また、熔融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためか、この成型物を施工する等取り付け時に、少しの折り曲げでも、ボイドが発生し、この部分が白化する場合があった。つまり、熔融強度向上剤の分子量が大きすぎると、非晶性ポリエステル間における界面の長さが長いためにボイドの大きさが可視領域以上になる可能性が大きいため折り曲げ白化には不利である。このように、この発明における熔融強度増強剤を

10

20

30

40

50

用いた場合、加工条件の制御が困難であることとポリエステル樹脂と相溶性が悪いことから、特に異形押出し成形品の寸法形状安定性、および表面外観、折り曲げ等の機械的物性を全て満足させることが非常に難しかった。

【0008】

【特許文献1】

特開平9-290451号公報（第1～3頁）

【特許文献2】

国際公開00/77096号公報（第1～10頁）

【特許文献3】

特許第3237913号公報（第3～5頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、異形押出し加工時に起こる樹脂ダレ改善と、ダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度向上、成形品表面平滑性、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を改善した異形押出し成形品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を達成すべく鋭意研究した結果、成形前後の還元粘度比を適正な範囲に調整することにより上記課題を全て解決できることを見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は以下の異形押出し成形品である。

【0011】

（1）成形後における樹脂の還元粘度／成形前における樹脂の還元粘度比が1.01～3.00であることを特徴とする異形押出し成形品。

【0012】

（2）ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物を含むことを特徴とする（1）に記載の異形押出し成形品。

【0013】

（3）成形前における樹脂が、ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物の混合物であることを特徴とする（2）記載の異形押出し成型品。

【0014】

（4）成形前における樹脂が、ポリエステル樹脂と、グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物の組成物であることを特徴とする（2）記載の異形押出し成型品。

【0015】

（5）ポリエステル樹脂が非晶性であることを特徴とする（1）～（4）のいずれかに記載の異形押出し成形品。

【0016】

（6）非晶性ポリエステルが、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールを酸成分とグリコール成分それぞれの50モル%以上含むことを特徴とする（5）に記載の異形押出し成形品。

【0017】

（7）非晶性ポリエステルの炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸および／またはイソフタル酸であることを特徴とする（6）に記載の異形押出し成形品。

【0018】

（8）非晶性ポリエステルの炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,3-プロパンジオールおよび2-メチル-1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項6に記載の異形押出し成形品。

10

20

30

40

50

【0019】

(9) グリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物が、重量平均分子量200以上50万以下であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の異形押出し成形品。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の異形押出し成形品は、成形後における樹脂の還元粘度／成形前における樹脂の還元粘度比が1.01～3.00である。この成形品はポリエステル樹脂系であることが望ましく、さらにはグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有する反応性化合物を含むことが望ましい。

10

その(成形後における樹脂の還元粘度)／(成形前における樹脂の還元粘度)比が、1.01～3.00であることを特徴とする異形押出し成形品が好ましい。ここで言う、(成形後における樹脂の還元粘度)／(成形前における樹脂の還元粘度)比とは、異形押出し成形加工の前、および成形加工後に測定された還元粘度を用いて計算される比のことを示している。なお、押し出し機には、樹脂単独、樹脂の混合物、あらかじめ混合物を熔融混練して製造するペレット状の樹脂組成物の何れかをホッパーから投入して異形押出しするのであるが、ここで成形前における樹脂の還元粘度とは、樹脂単独、樹脂組成物の場合はそのまま成形前の還元粘度を測定する。一方、樹脂の混合物の場合はそれらを粉碎して均一にした後還元粘度を測定するのであり、熔融混合した後の還元粘度を示すものではない。熔融混合してしまうと反応が起こり正確な還元粘度が測定できないことがあるからである。

20

この指標によって、ポリエステル樹脂系の異形押出し成形時に発生する樹脂ダレを制御することができる。つまり、異形押出し成形加工過程において、反応系化合物によりポリエステル樹脂系を分岐状とし、ダイ中の高せん断域では樹脂の粘度を低下させ、押出後の無せん断域で粘度を回復させることによって、吐出時の熔融強度を保持させることができる。さらに好ましくは、(成形後の還元粘度)／(成形前の還元粘度)比が、1.03～2.00であり、最も好ましくは、1.06～1.80である。この比が、1.01未満になると成形後に成形品を構成する樹脂系の成形時の樹脂ダレが改善されず、また成形品の機械的物性の低下等が起こってしまうことがある。また、この比が3.00を超えると、成形時の熔融強度が大幅に増大し過ぎて、用いる成形機によっては、押出し成形の適応範囲を超える場合があり、汎用機械適応性を欠く可能性がある。

30

【0021】

また、本発明の異形押出し成形品は、成形前の還元粘度0.40～2.0dl/gであり、かつ成形後の還元粘度が、0.41～2.5dl/gであることが好ましく、さらに好ましくは、成形前の還元粘度0.50～1.5dl/gであり、かつ成形後の還元粘度が、0.51～2.0dl/gであり、最も好ましくは、成形前の還元粘度0.60～1.2dl/gであり、かつ成形後の還元粘度が、0.61～1.5dl/gである。成形前の還元粘度が0.40dl/g以下の時、粘度が低すぎて押出し成形性が悪く、成形品としての機械的物性が悪くなる可能性がある。また、成形前の還元粘度が2.5dl/gを超える物を用いて、異形押出し成形した場合、反応性化合物含有による分岐構造が導入されることによって、過度に熔融粘度が向上してしまい、樹脂流動性が低下して成形性が低下したり、また、ゲル状物を発生させる可能性がある。一方、成形後の還元粘度が0.41dl/gの場合、成形後に成形品を構成する樹脂系の成形時の樹脂ダレが改善されず、また成形品の機械的物性の低下等が起こってしまう。また、成形後の還元粘度が2.5dl/gを超えると、ゲル状物を発生させる可能性があることや、成形時の熔融強度が大幅に増大し過ぎて、用いる成形機によっては、押出し成形の適応範囲を超える場合があり、汎用機械適応性を欠く可能性がある。

40

【0022】

本発明に用いられるポリエステル樹脂はジカルボン酸成分とグリコール成分よりなるものであればあらゆるものが使用可能である。

50

【0023】

本発明に用いるポリエステル樹脂としては非晶性であることが好ましい。ポリエステル樹脂が非晶性であれば、結晶に由来する白化がないために製品に透明性を発現させることができる。尚ここで言う非晶性とは示差走査型熱量計(DSC)を用いて、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、次に -100°C まで $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、続いて $-100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温する二度の昇温過程においてどちらにも融解ピークを示さないものを指す。逆に結晶性とはどちらかの昇温過程に明確な融解ピークを示すものを指す。

【0024】

本発明に用いるポリエステル樹脂として非晶性のポリエステルを用いる際には、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが望ましい。ここでいう主成分とは全酸成分及びグリコール成分をそれぞれ100モル%としたとき、両成分それぞれが50モル%以上、好ましくは60モル%、さらに好ましくは65モル%以上である。両成分が50モル%未満になると異形押出し成形品の伸度及び機械的物性が低下することがある。

【0025】

さらには非晶性ポリエステル樹脂のうち炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸および/またはイソフタル酸であることが望ましい。これらのジカルボン酸を使用すると異形押出し成形品の伸度及び機械的物性がさらに向上する。好ましくはテレフタル酸を50モル%以上、さらには60モル%以上含むものであることが好ましく、テレフタル酸とイソフタル酸の両方をふくむものも好ましい。

【0026】

非晶性ポリエステル樹脂は、上記のテレフタル酸、イソフタル酸以外の他の多価カルボン酸を共重合しても良く、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。

【0027】

本発明に用いるポリエステル樹脂には炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが、さらには該炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることが原料入手の汎用性やコストの面で好ましい。また、エチレングリコールを50モル%以上、さらには60モル%以上含むものは、成形品の耐衝撃性を向上させる傾向にあり好ましい。

【0028】

好適な非晶性ポリエステルの組み合わせは、具体的には、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール=90～70/10～30/100モル%、テレフタル酸/エチレングリコール/1,2-プロピレングリコール=100/80～50/20～50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/1,3-プロピレングリコール=95～80/5～20/90～70/10～30モル%、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/1,4-ブタンジオール=95～70/5～30/90～50/10～50モル%、テレフタル酸/エチレングリコール/2-メチル-1,3-プロパンジオール=100/60～80/40～20モル%、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/2-メチル-1,3-プロパンジオール=95～80/5～20/70～90/30～10モル%、テレフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=100/85～60/15～40モル%、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=95～80/5～20/90～70/10～30モル%、テレフタル酸/エチレングリコール/ジエチレングリコール=100/75～50/25～50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ジエチレングリコール=95～80/5～20/90～75/

10

20

30

40

50

10～25モル%、テレフタル酸／／エチレングリコール／1，4-シクロヘキサジメタノール＝100／／80～60／20～40モル%が挙げられる。

【0029】

さらには、テレフタル酸／／エチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝100／／85～60／15～40モル%、テレフタル酸／イソフタル酸／／エチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝95～80／5～20／／90～70／10～30モル%、テレフタル酸／／エチレングリコール／ジエチレングリコール＝100／／75～50／25～50モル%、テレフタル酸／イソフタル酸／／エチレングリコール／ジエチレングリコール＝95～80／5～20／／90～75／10～25モル%、テレフタル酸／／エチレングリコール／1，4-シクロヘキサジメタノール＝100／／80～60／20～40モル%であることがさらに好ましい。

10

【0030】

この中でもエチレングリコールとネオペンチルグリコール（60／40～90／10（モル比））、エチレングリコールと1，4-シクロヘキサジメタノール（60／40～90／10（モル比））の組み合わせは、異形押出し加工性と成形品の透明性を両立させやすく、さらにはエチレングリコールとネオペンチルグリコールの組み合わせであれば最も好ましい。

【0031】

非晶性ポリエステル樹脂は、上記のエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1，3-プロパンジオール、2-メチルー1，3-プロパンジオール以外の他の多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、3-メチルー1，5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ブチルー2-エチルー1，3-プロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、2，2，4-トリメチルー1，5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

20

【0032】

本発明に用いられるポリエステル樹脂の数平均分子量は、好ましくは15000～40000、より好ましくは18000～35000、さらに好ましくは20000～35000である。数平均分子量が15000未満であると、樹脂凝集力不足のために成形品の強伸度が不足し、脆くなって使用できないことがある。一方、40000を越えると熔融粘度が上がり過ぎるために、異形押出し加工するのに最適な温度も上がってしまい、結果的に異形押出し性を悪くしてしまう虞がある。

30

【0033】

本発明に用いられるポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは100当量／10⁶g以下、より好ましくは50当量／10⁶g以下、さらに好ましくは40当量／10⁶g以下である。一方下限は低ければ低いほど好ましい。酸価が100当量／10⁶gを越えると、異形押出し加工時に樹脂を加熱する際、加水分解がより促進され、できあがった成形品の機械的強度が低下する。また、樹脂の分解が進むことにより、加工時の樹脂ダレも悪化する虞がある。

40

【0034】

本発明に用いる反応性化合物の重量平均分子量は、ポリエステル樹脂との反応による分子量増加に依存する「熔融強度増強効果」を発現させるための加工条件管理幅を広げ、熔融強度調整が可能であるように制御することと、製品の耐折り曲げ白化性及び未反応物の製品表層へのブリードアウト抑制を満足するために、200以上50万以下が望ましく、好ましい下限は500以上、より好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上である。一方好ましい上限は30万以下、より好ましくは10万以下、最も好ましくは5万以下である。反応性化合物の重量平均分子量が200未満であると未反応の反応性化合物が

50

製品の表面にブリードアウトし、製品の接着性低下、表面の汚染をひきおこす可能性がある。一方50万を越えると折り曲げでも、熔融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイドが発生し、折り曲げ白化する可能性が大きくなる。

【0035】

本発明に用いられる反応性化合物は、ポリエステルの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基が分子内1分子あたり2個以上持つことが樹脂全体に一部架橋を導入する点で好ましい。反応性化合物の効果により、熔融押出時においてポリエステルの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応性化合物の反応物が生成する際、一部が架橋生成物となることによって熔融強度向上効果を得ることができるのである。

【0036】

反応性化合物の持つ官能基の具体例としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、カルボン酸金属塩、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボジイミド基、グリシジル基等の官能基、さらにはラクトン、ラクチド、ラクタム等ポリエステル末端と開環付加する官能基が挙げられるが、熔融押出時にヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応するものであればいかなるものでも良い。また、1分子中に異なった種類の官能基を持つことも差し支えない。

このうち、好ましい官能基としては、反応の速さよりグリシジル基あるいはイソシアネート基が挙げられる。

【0037】

反応性化合物中の官能基の形態はいかなるものでも可能である。例えばポリマーの主鎖に官能基が存在するもの、側鎖に存在するもの、末端に存在するもの全てが可能である。

具体例としては、スチレン/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、ビスフェノールA型やクレゾールノボラック、フェノールノボラック型のエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物等があるがこれらのいかなるものでもよく、またこれらを混合して使用することももちろん可能である。

【0038】

反応性化合物の添加量は分子量及び官能基の導入数により個々に選定できるが、0.1重量%以上20重量%以下が好ましく、下限は0.5重量%以上、上限は15重量%以下がより好ましい。0.1重量%未満であると目標とした樹脂ダレ抑制効果が発現しないことがあり、また20重量%を超えて添加すると製品の機械的特性に影響を与えることがある。

【0039】

反応性化合物の添加法に関しては熔融押出し時にポリエステル樹脂中に圧入する方法、押出し前にポリエステル樹脂のペレットに添加してブレンドする方法、一旦ポリエステル樹脂に添加混練しておき、再度押出す方法等が考えられるが、いかなる方法で実施することも可能である。

【0040】

本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物の、220℃、剪断速度100sec⁻¹のときの熔融粘度は、好ましくは6000~600000dPa・sec、より好ましくは7000~100000dPa・sec、さらに好ましくは8000~50000dPa・secである。熔融粘度が6000dPa・sec未満だと加工時の樹脂ダレが悪化する場合がある。一方600000dPa・secを越えると熔融粘度が高すぎて、生産性が低下するため実用的でないことがある。

【0041】

本発明に用いるポリエステル樹脂には、加工時のポリエステル樹脂の熱劣化を抑制する(熱劣化による樹脂の着色や樹脂ダレの発生を防止する)ために酸化防止剤を配合した組成物にして使用するのが望ましい。当該酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機亜リン酸エステル系化合物等が好適である。

【0042】

本発明で使用するフェノール系酸化防止剤の具体例としては、例えば、2,6-ジ-tert

10

20

30

40

50

r t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2 - t e r t - ブチル - 4, 6 - ジメチルフェノール、2, 4, 6 - トリ - t e r t - ブチルフェノール、2 - t e r t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、3 - メチル - 4 - イソプロピルフェノール、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシメチルフェノール、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) スルフィド、2, 5 - ジ - t e r t - アミルヒドロキノン、2, 5 - ジ - t e r t - ブチルヒドロキノン、1, 1 - ビス (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ブタン、ビス (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) メタン、2, 6 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、ビス (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) スルフィド、ビス (3 - t e r t - ブチル - 5 - エチル - 2 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) スルフィド、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、エチレンビス [3, 3 - ビス (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プチラート]、ビス [2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェニル] テレフタレート、1, 1 - ビス (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - メチルプロパン、4 - メトキシフェノール、シクロヘキシルフェノール、p - フェニルフェノール、カテコール、ヒドロキノン、4 - t e r t - ブチルピロカテコール、エチルガラート、プロピルガラート、オクチルガラート、ラウリルガラート、セチルガラート、 β - ナフトール、2, 4, 5 - トリヒドロキシブチロフェノン、トリス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) イソシアネート、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1, 6 - ビス [2 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] ヘキサン、テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) メタン、ビス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] スルフィド、n - オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナート、ビス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルアミノ] ヘキサン、2, 6 - ビス (3 - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 4 - メチルフェノール、ビス [S - (4 - t e r t - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル)] チオテレフタレート、トリス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、トリス (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 1, 3 - トリス (3 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) ブタン等が挙げられる。なお、これらの化合物は1種でも2種以上を併用して用いてもよい。

【0043】

該フェノール系酸化防止剤の配合量は、好ましい上限は1.0重量部以下、特に好ましくは0.8重量部以下、一方好ましい下限は0.01重量部以上、特に好ましくは0.02重量部以上である。配合量が0.01重量部未満では、加工時の熱劣化を抑制する効果が得られ難く、また、1.0重量部を越えると熱劣化を抑制する効果は飽和し経済的でない。

【0044】

本発明で使用する有機亜リン酸エステル系化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス (メチルフェニル) ホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (2 - エチルヘキシル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (オクチルフェニル) ホスファイト、トリス [デシ

10

20

30

40

50

ルポリ (オキシエチレン)] ホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ (デシル) チオホスファイト、トリイソデシルチオホスファイト、フェニル・ビス (2-エチルヘキシル) ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、テトラデシルポリ (オキシエチレン) ・ビス (エチルフェニル) ホスファイト、フェニル・ジシクロヘキシルホスファイト、フェニル・ジイソオクチルホスファイト、フェニル・ジ (トリデシル) ホスファイト、ジフェニル・シクロヘキシルホスファイト、ジフェニル・イソオクチルホスファイト、ジフェニル・2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイト、ジフェニル・シクロヘキシルフェニルホスファイト、ジフェニル・ (トリデシル) チオホスファイト、ノニルフェニル・ジトリデシルホスファイト、フェニル・p-tert-ブチルフェニル・ドデシルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ビス [オタデシルポリ (オキシエチレン)] ホスファイト、オクチルポリ (オキシプロピレン) ・トリデシルポリ (オキシプロピレン) ホスファイト、モノイソプロピルホスファイト、ジイソデシルホスファイト、ジイソオクチルホスファイト、モノイソオクチルホスファイト、ジドデシルホスファイト、モノドデシルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、モノシクロヘキシルホスファイト、モノドデシルポリ (オキシエチレン) ホスファイト、ビス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、モノシクロヘキシル・フェニルホスファイト、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジホスファイト、テトライソオクチル・4, 4'-チオビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェニル) ジホスファイト、テトラキス (ノニルフェニル) ・ポリ (プロピレンオキシ) イソプロピルジホスファイト、テトラトリデシル・プロピレンオキシプロピルジホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-イソプロピリデンジシクロヘキシルジホスファイト、ペンタキス (ノニルフェニル) ・ビス [ポリ (プロピレンオキシ) イソプロピル] トリホスファイト、ヘプタキス (ノニルフェニル) ・テトラキス [ポリ (プロピレンオキシ) イソプロピル] ペンタホスファイト、ヘプタキス (ノニルフェニル) ・テトラキス (4, 4'-イソプロピリデンジフェニル) ペンタホスファイト、デカキス (ノニルフェニル) ・ヘプタキス (プロピレンオキシイソプロピル) オクタホスファイト、デカフェニル・ヘプタキス (プロピレンオキシイソプロピル) オクタホスファイト、ビス (ブトキシカルボエチル) ・2, 2-ジメチレントリメチレンジチオホスファイト、ビス (イソオクトキシカルボメチル) ・2, 2-ジメチレントリメチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・エチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・ヘキサメチレンジチオホスファイト、テトラドデシル・2, 2'-オキシジエチレンジチオホスファイト、ペンタドデシル・ジ (ヘキサメチレン) トリチオホスファイト、ジフェニルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジシクロヘキシルホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェニル・アルキル (C12~C15) ホスファイト、2-tert-ブチル-4-[1-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] フェニルジ (p-ノニルフェニル) ホスファイト、ジトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、ジオクタデシル・2, 2-ジメチレントリメチレンジホスファイト、トリス (シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、ヘキサトリデシル・4, 4', 4"-1, 1, 3-ブタントリイルトリス (2-tert-ブチル-5-メチルフェニル) トリホスファイト、トリドデシルチオホスファイト、デカフェニル・ヘプタキス (プロピレンオキシイソプロピル) オクタホスファイト、ジブチル・ペンタキス (2, 2-ジメチレントリメチレン) ジホスファイト、ジオクチル・ペンタキス (2, 2-ジメチレントリメチレン) ジホスファイト、ジデシル・2, 2-ジメチレントリメチレンジホスファイト並びにこれらのリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルジウム、バリウム、亜鉛及びアルミニウムの金属塩が挙げられる。なお、これらの化合物は1種でも2種以上を併用して用いてもよい。

【0045】

有機亜リン酸エステル系化合物の配合量は、好ましい上限は3.0重量部以下、特に好ま

10

20

30

40

50

しくは2.0重量部以下であり、好ましい下限は0.01重量部以上、特に好ましくは0.02重量部以上である。配合量が0.01重量部未満では、加工時の熱劣化を抑制する効果が得られ難く、また、3.0重量部を越えると熱劣化を抑制する効果は飽和し経済的でない。

【0046】

なお、フェノール系酸化防止剤と有機亜リン酸エステル系化合物とを併用すると熱劣化の抑制効果がより向上し、好ましい。

【0047】

本発明に用いるポリエステル樹脂組成物には、樹脂の熔融強度を向上させ、樹脂ダレを防止するために、反応性化合物の他にさらに超高分子量のアクリル系高分子や、フッ素系高分子を共重合したアクリル系高分子を添加することも可能である。特に超高分子量のフッ素系高分子のまわりをアクリル系高分子で取り囲む形態である高分子（商品例として三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」）は、押出時のせん断流動において流動方向に配向し、吐出後その配向が緩和されることで樹脂全体を収縮させる力が働くことで熔融強度を発現させ、加えて極少量の添加量で容易に熔融強度を向上できるので、異形押し用途に好適である。添加量はポリエステル100部に対し、0.01部以上1部以下が好ましい。より好ましくは、0.02部以上0.5部以下である。

【0048】

本発明に用いるポリエステル樹脂組成物には、用途に応じて他の成分も適宜添加することができる。例えば、耐衝撃性向上剤、充填剤、紫外線吸収剤、表面処理剤、滑剤、光安定剤、顔料、帯電防止剤、抗菌剤、架橋剤、イオウ系酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、発泡剤等があげられる。

【0049】

本発明に用いる樹脂組成物を異形押し出しする条件としては、熔融状態におけるポリエステル樹脂と反応性化合物の混合が必要であるため、熔融体の混合効果があるものが必要である。具体的には1軸式の押出機、2軸式の押出機等があるが、異形押し出し時に樹脂と反応性化合物が充分混合されていれば良い。さらに、まず樹脂と反応性化合物を添加混練しておき、混練後のポリマーを再度押し出す手段も問題なく使用できる。また、温度条件としては、押し出に用いるポリエステル樹脂が熔融流動できる範囲であればいかなる温度でも問題ないが、ポリエステル樹脂の性質上、100℃以上350℃以下と考えられ、より好ましくは150℃以上300℃以下が好適である。温度が低すぎるとポリマーを送り出しできないかまたは押出機に過大な負荷がかかり、逆に温度が高すぎるとポリマーが熱劣化を起こすため、好ましくない。異形押し出しにおける吐出量、その他の条件に関しては、機台の適正条件に適宜調整することで設定可能である。

【0050】

【実施例】

本発明を更に詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。

【0051】

合成例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

【0052】

還元粘度：測定用サンプル0.1gをフェノール/テトラクロロエタン（重量比6/4）混合溶媒25mlに溶解し、ウペローデ粘度管を用いて30℃にて測定した。単位をdl/gで示す。

【0053】

樹脂組成：非晶性共重合ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶媒中でヴァリアン社製核磁気共鳴分析計（NMR）ジェミニ-200を用いて、¹H-NMR分析を行なってその積分比より決定した。

【0054】

ガラス転移温度、融点：セイコーインスツルメンツ（株）製、示差走査熱量分析計（D S

10

20

30

40

50

C) DSC-220を用いて、昇温速度20℃/分にて測定することにより求めた。

【0055】

酸価：クロロホルム30mlに樹脂1gを溶解し、0.1N水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0056】

＜結晶性ポリエステル樹脂（A）の合成例＞

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸530重量部、イソフタル酸85重量部、アジピン酸203重量部、1,4-ブタンジオール928重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から250℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂（A）を得た。

10

【0057】

ポリエステル樹脂（A）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸63モル%、イソフタル酸10モル%、アジピン酸27モル%、ジオール成分は1,4-ブタンジオール100モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は-6℃、数平均分子量は35000、酸価28当量/10⁶gであった。

【0058】

ポリエステル樹脂（B）、（C）は、ポリエステル樹脂（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

20

【0059】

＜非晶性ポリエステル（D）の合成例＞

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸ジメチル960重量部、エチレングリコール527重量部、ネオペンチルグリコール156重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から270℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55分間重縮合反応を行い、非晶性ポリエステル（D）を得た。

【0060】

非晶性ポリエステル（D）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸100モル%、ジオール成分はエチレングリコール80モル%、ネオペンチルグリコール20モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は78℃、数平均分子量は28000、酸価30当量/10⁶gであった。

30

【0061】

非晶性ポリエステル（E）～（G）は、非晶性ポリエステル（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0062】

【表1】

ポリエステル樹脂合成例											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
酸	テレフタル酸	63	65	68	100	88	90	100	99.85	99.84	
	イソフタル酸	10		32			10				
	ナフタレンジカルボン酸										100
	アジピン酸	27	35			12					
	無水トリメリット酸								0.15	0.16	
グリコール	エチレングリコール		35		70	78	72	71	67.7	90.8	97.5
	ネオペンチルグリコール				30						
	2-メチル-1, 3-プロパンジオール					22					
	1, 3-プロパンジオール						28				
	シクロヘキサンジメタノール							29	31	6.8	
	ジエチレングリコール								1	2.4	2.4
	1, 4-ブタンジオール	100	64	93							
	1, 6-ヘキサンジオール										
物性	トリメチロールプロパン										0.1
	ポリテトラメチレングリコール(分子量1000)		1	7							
	還元粘度 (dl/g)	0.80	0.84	0.75	0.81	0.72	0.70	0.85	0.81	1.4	1.4
	ガラス転移温度(℃)	-6	-9	-32	78	55	58	78	78	79	122
	融点(℃)	160	135	142	なし	なし	なし	なし	なし	232	270
	酸価(当量/10 ⁶ g)	28	30	32	30	16	38	25	25	15	12

【0063】

<反応性化合物(H)の合成例>

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器にメチルエチルケトン 50部をいれ70℃に昇温した後、スチレン36.4重量部、グリシジルメタクリレート37.3重量部、メチルメタクリレート26.3重量部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル2部を50部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を1.2ml/minで

10

20

30

40

50

反応器中のメチルエチルケトンに滴下し、さらに2時間撹拌を続けた。その後、減圧することにより、メチルエチルケトンを反応器中から除去し、反応性化合物(H)を得た。

【0064】

この反応性化合物(H)はNMR分析の結果、モノマー成分はスチレン40モル%、グリシジルメタクリレート30モル%、メチルメタクリレート30モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は50℃、重量平均分子量は25000であった。

【0065】

<反応性化合物(I)の合成例>

撹拌機、冷却器および加熱マントルを具備した3リットル丸底フラスコ中で乳化重合によって製造した。フラスコには最初に脱イオン水1800部、酢酸0.4部、FeSO₄0.01部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩2水和物0.12部からなる溶液を充填した。溶液に窒素ガスを散布して75℃に加熱した。75℃において、水150部中でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.4部を用いて乳化させたスチレン366.1部、ヒドロキシエチルメタクリレート14.4部、およびブチルメタクリレートモノマー95.5部をフラスコに加え、次に過硫酸ナトリウム0.45部を開始剤として加えた。次に反応をそのまま約2時間、または固形物含有量の調査によってモノマーの99.9%以上が置換されるまで進行させた。反応遂行後にエマルジョンを室温に冷却し次いで噴霧乾燥して白色の粉末を得た。

【0066】

この反応性化合物(I)はNMR分析の結果、モノマー成分はスチレン77モル%、ヒドロキシエチルメタクリレート3モル%、ブチルメタクリレート20モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は50℃、重量平均分子量は200万であった。

【0067】

<反応性化合物(J)の合成例>

反応性化合物(I)と同様の方法によって合成し、NMR分析の結果、モノマー成分は、スチレン75モル%、グリシジルメタクリレート4モル%、ブチルメタクリレート21モル%の組成を有していた。また、重量平均分子量は150万であった。

【0068】

<実施例1>

ポリエステル(A)を100重量部、反応性化合物(H)10重量部、安定剤としてビス[*S*-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)]チオテレフタレート0.3重量部を混合し、該混合物を、回転数30rpm、全バレル温度180℃に設定した押出機(L/D=30、スクリュウ径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0)で混練した。この樹脂組成物の還元粘度は、0.82dl/gであった。

次に混練した樹脂組成物を、単軸押し出し機(L/D=25、フルフライトスクリュウ、スクリュウ径65mm)に図1に示す成形品を製造するダイリップを取り付けた異形押し出し成型機により成形し、その成形品引取り状況と製品精度、表面平滑性を評価した。成形後の還元粘度は0.87dl/gであった。

【0069】

なお、成形品引取り状況と製品精度、表面平滑性の評価基準は以下に従った。

引取り状況と製品精度：

○：「引き取りは樹脂のタレもなくスムーズなものであり、ダイ～サイジング間での成形品のエッジ形状精度が高いものであった。」

×：「樹脂のタレが生じ、サイジング工程へ移ることができなかった。」とした。樹脂の溶融強度の評価結果と併せて、表2、3に示す。

表面平滑性：成形品の外側表面凹凸状態を超深度表面形状測定顕微鏡(キーエンス製VK-8500)を用いて測定し、以下の評価を行なった。

○：凹凸面最大高さが100μm未満

△：凹凸面最大高さが100μm以上200μm未満

×：凹凸面最大高さが200μm以上

10

20

30

40

50

【0070】

<実施例2～8、比較例1～12>

表2、3に記載した原料を用いて、それぞれの表に記載した条件で実施例1と同様にして成形を行った。それらのうち非晶性ポリエステル(D～G)を用いたものは、折り曲げ、白化についても目視で確認した。実施例における全ての水準で白化度合いは見られないか、非常にわずかであり、全く問題のないものであった。

【0071】

尚、表2、3に記載された安定剤、添加剤は以下の化合物を意味する。

X：ビス[S-(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)
]チオテレフタレート

Y：三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」

また表中のポリエステル量、反応性化合物量、安定剤量、添加剤量における数値は重量部である。

【0072】

【表2】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリエステル樹脂		A	B	C	D	D	E	F	G	E
反応性化合物	H	10	10	10	10	5	10	10	10	10
安定剤	X	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
添加剤	Y									0.1
成形前の還元粘度		0.80	0.84	0.75	0.81	0.84	0.72	0.70	1.1	1.1
樹脂ダシ評価		25	27	25	29	30	26	24	29	25
異形押し出し評価	溶解強度(秒)									
	シンダ温度	210	220	220	210	210	230	220	230	230
	ダイ温度(°C)	200	210	210	200	200	220	210	220	220
	スクリーン回転数(rpm)	200	250	300	250	200	350	250	280	280
	樹脂温度(°C)	222	231	235	232	218	242	234	236	238
	引取り状況と製品精度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性		△	△	△	△	△	△	△	△	△
表面平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形後の還元粘度		0.87	0.97	2.00	0.73	0.97	1.44	0.85	1.5	1.6
(成形後の還元粘度)／(成形前の還元粘度)比		1.06	1.20	1.50	1.20	1.15	2.00	1.21	1.36	1.45

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

10

20

30

40

比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリエステル樹脂	A	B	C	D	E	F	G	E	E	H	I	J
反応性化合物	H											
	I							0.05				
	J								0.1			
安定剤	X	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1					
添加剤	Y											
成形前の還元粘度	0.80	0.84	0.75	0.81	0.60	0.75	0.68	0.60	0.60	0.81	1.4	1.4
樹脂ダレ評価	11	11	10	9	10	8	9	24	26	17	*	*
異形押出し評価	シリンダ温度(℃)	200	200	200	200	200	200	200	200	220	275	290
	ダイ温度(℃)	190	190	190	190	190	190	190	190	210	265	280
	スクュー回転数(rpm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	樹脂温度(℃)	210	210	210	210	210	210	210	210	230	284	297
	引取り状況と製品精度	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
異形押出し評価	透明性			4	4	5	4	3	2	5	4	3
	表面平滑性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	△
	成形後の還元粘度	0.74	0.71	0.65	0.72	0.55	0.70	0.62	0.58	0.72	1.20	1.10
(成形後の還元粘度)／(成形前の還元粘度)比												
	0.93	0.85	0.87	0.89	0.92	0.93	0.91	0.97	0.97	0.89	0.86	0.79

*樹脂の融点が高いため、樹脂ダレテスト(200°C下)実施できない。

【0074】

表中、樹脂ダレの評価については以下のように行った。

回転数100rpm、全バレル温度200°Cに設定した押出機（L/D=30、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0、押し出し孔と地面との距離：1m）にASTM Extrusion Die No.1 Garvey Typeを取り付け、樹脂組成物を吐出量48g/分で水平方向に押出した時の溶融樹脂の吐出時から地面につくまでの時間を測定し、評価した。この時間が長いほど、ポリマーが自重に負けて細化しないた

め、溶融強度が高いと判断できる。

【0075】

表中透明性の評価方法は下記の通りである。

透明性：非晶性ポリエステル（D）～（G）を使った実施例4～8、比較例4～8については、透明性に関して、成形品を目視で比較し以下の判断基準で評価を行った。（5：極透明、4：透明性良好、3：透明、2：わずかに不透明、1：少し不透明。）

【0076】

表2、3から分かるように、実施例1～9は成形時の樹脂ダレが小さいため、異形押出し成形においてその引取り状況および、製品寸法精度が良好で、製品の透明性、表面平滑性に優れている。

10

一方、比較例1～12は、成形後の還元粘度／成形前における樹脂の還元粘度比が1.01～3.00のでないため、本発明の範囲外である。また、比較例8、9は少量の反応性化合物の添加により樹脂ダレ防止、および異形押出し加工時の引取り状況、製品寸法精度が良好となるが、透明性が悪化し、表面平滑性が損なわれる。比較例11は、ポリエステルの無水トリメリット酸を共重合することで、ポリマーを分岐状としたが、樹脂ダレが改善されず、異形押出し加工時の引取り状況と製品寸法精度が悪かった。比較例11、12は、成形前の還元粘度が高く、樹脂ダレが改善され、異形押出し性も改善はされたが、成形に適した溶融粘度にするためには異形押出し温度を高温にせざるを得ず、その結果樹脂の分解が進んだためか成形後の還元粘度が低下し、透明性が低下した。また、成形直後の樹脂の溶融特性から成形品の表面凹凸が顕著となり、表面平滑性が損なわれた。

20

【0077】

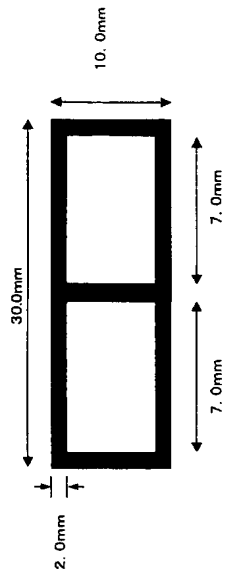
【発明の効果】

以上説明したように、本発明の異形押出し成形品においてその成形後の還元粘度／成形前の還元粘度比を、1.01～3.00にすることにより、異形押出し加工時に起こる樹脂ダレと、ダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度、表面平滑性、さらには透明製品における折り曲げ白化性を改善できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】異形押出成形品の断面図である。中空状の成形品を示す。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成14年12月24日(2002.12.24)

【手続補正1】

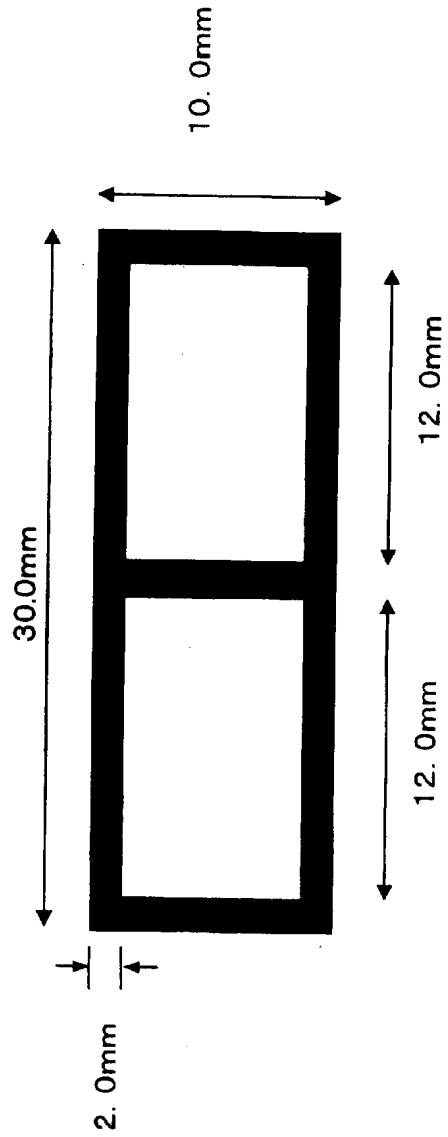
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J031 AA13 AA20 AA47 AA49 AB01 AC03 AC08 AD01